

XRAM Acc No: C95-080308

XRPX Acc No: N95-135621

Novel photographic cyan coupler for improved colour reproducibility -  
useful for silver halide colour photographic material, for forming cyan  
colour image with high fastness to heat, light and moisture

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 7092632 | A    | 19950407 | JP 93240806 | A    | 19930928 | 199523 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 93240806 A 19930928

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 7092632 | A    |     | 17 | G03C-007/38 |              |

Abstract (Basic): JP 7092632 A

A photographic coupler of formula (I) is new.

R, Y = H or substituent;

EWG = electron-accepting gp. having Hammett's sigma-p value of 0.3  
or more; and

X = H or gp. which can release on reacting of (I) with the oxidant  
of a colour developing agent.

USE - The coupler is useful as material for an Ag halide (AgX)  
colour photographic material.

ADVANTAGE - The coupler forms a cyan colour image having good  
fastness to heat, light and moisture and good colour reproducibility.

Dwg.0/0

Title Terms: NOVEL; PHOTOGRAPH; CYAN; COUPLE; IMPROVE; COLOUR; REPRODUCE;

USEFUL; SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; FORMING; CYAN;

COLOUR; IMAGE; HIGH; FAST; HEAT; LIGHT; MOIST

Index Terms/Additional Words: NOVEL; P

Derwent Class: E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/38

International Patent Class (Additional): C07D-487/04

File Segment: CPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-92632

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 3 C 7/38              |       |         |     |        |
| C 0 7 D 487/04            | 1 3 9 | 7019-4C |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平5-240806

(22) 出願日 平成5年(1993)9月28日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 池洲 悟

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54) 【発明の名称】 新規な写真用シアンカブラー

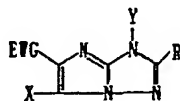
(57) 【要約】

【目的】 第一にハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用シアンカブラーを提供する、そして第二に色再現性に優れ、熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるハロゲン化銀カラー写真用シアンカブラーを提供する。

【構成】 一般式 (I) で表わされる写真用シアンカブラー

【化1】

一般式 (I)



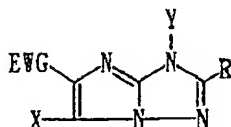
〔式中、RおよびYは水素原子または置換基を表わし、EWGはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が0.3以上の電子吸引性基を表わし、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で表わされる写真用シアンカプラー

【化1】

一般式 (I)



【式中、RおよびYは水素原子または置換基を表わし、EWGはハメットの置換基定数 $\sigma$ が0.3以上の電子吸引性基を表わし、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。】

【請求項2】 上記一般式 (I) で表わされる化合物のEWGがアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジシアノビニル基、ハロゲン化アルキル基、ホルミル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、モノアルキルカルバモイル基、モノアリールカルバモイル基、モノアルキルスルファモイル基、モノアリールスルファモイル基であることを特徴とする請求項1に記載の写真用シアンカプラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規なシアンカプラーに関し、詳しくは色再現性、熱、湿気および光に対する堅牢性が優れている色素画像を形成できる新規な写真用シアンカプラーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、カラー写真を製造する場合には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に露光を与えた後、これを発色現像処理すると、その露光領域において、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主薬と色素形成カプラーとが反応して色素を生成し、色画像が形成されるが、このような写真方法においては減色法による色再現法が使用され、それによってイエロー、マゼンタおよびシアンの各色画像が形成される。

【0003】 従来、上記のイエロー色画像を形成させるために用いられる写真用カプラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カプラーがあり、またマゼンタ色画像形成用のカプラーとしては、例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られており、さらにシアン色画像形成用のカプラーとしては、例えばフェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられており、これらのカプラーから得られる色素画像は、長時間光に曝されても、また高温、高湿下に保存されても変褪色しないことが望まれている。

【0004】 しかしながら、シアン色素を形成するためのカプラーとして、これまでに研究・実用化が進められてきた上記フェノール系カプラーおよびナフトール系カプラーは、形成されたシアン色素画像の分光吸収特性、耐熱性および耐湿性等の点で今一つ不十分であり、したがってこれの改良をめざして、カプラー中の置換基の選択、探求をはじめとして、従来種々の提案がなされているが、これらの特性に関するすべての要求を満足するようなカプラーは未だ発見されていない。

10 【0005】 また、リサーチ・ディスクローチャー (Research Disclosure) 16216にはシアンカプラーとしてイミダゾトリアゾール系カプラーの記載があるが、6位に電子吸引性基を有していないために生成色素の吸収が短波で色再現上、満足いくものではなかった。

【0006】 そこで本発明者等は、このような状況に鑑みてさらに研究を進めた結果色再現性に優れ、熱、湿気および光に対して色相変化を起こさない色素画像を形成できる写真用カプラーを見出した。

【0007】

20 【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の第一の目的はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用シアンカプラーを提供することであり、そして本発明の第二の目的は色再現性に優れ、熱、湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるハロゲン化銀カラー写真用シアンカプラーを提供することにある。

【0008】

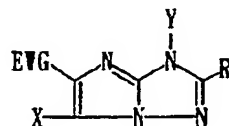
【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は下記構成①または②によって達成された。

30 【0009】 ①一般式 (I) で表わされる写真用シアンカプラー

【0010】

【化2】

一般式 (I)



40 【0011】 式中、RおよびYは水素原子または置換基を表わし、EWGはハメットの置換基定数 $\sigma$ が0.3以上の電子吸引性基を表わし、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。

【0012】 ②上記一般式 (I) で表わされる化合物のEWGがアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジシアノビニル基、ハロゲン化アルチル基、ホルミル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、モノアルキルカルバモイル基、モノアリールカルバモイル基、モノアルキルスルファモイル基、モノアリールスルファモイル

50

基であることを特徴とする請求項1に記載の写真用シアンカプラー。

【0013】以下、本発明を具体的に説明する。

【0014】先ず一般式〔I〕で表わされる本発明のシアンカプラーについて説明する。

【0015】一般式〔I〕において、Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0016】以下、Rで表わされる各基において、アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0017】アリール基としては、フェニル基が好ましい。

【0018】アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0019】スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0020】アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記Rで表わされるアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0021】アルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0022】シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタリイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3,3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3,3,1,1<sup>3</sup>,1<sup>4</sup>〕デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0023】上記の基は、さらに長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有してもよい。

【0024】一般式〔I〕において、EWGの表わす置換基としてはハメットの置換基定数 $\sigma$ が0.3以上の置換基であり、代表的には、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基（例えばオクチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、トルフルオロメチルスルホニル基、ペンタフルオロフェニルスルホニル基等）、 $\beta$ -カルボキシビニル基、スルフィニル基（例えば $\alpha$ -ブチルスルフィニル基、トリルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基、ペンタフルオロフェニルスルフィニル基等）、 $\beta$ 、 $\beta$ -ジシアノビニル基、ハロゲン化アルキル基（例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基、 $\omega$ -ヒドロパーフルオロドデシル基等）、ホルミル基、カルボキシ基、カルボニル基（例えばアセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等）、アルキル及びアリールオキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等）、1-テトラゾリル基、5-クロール-1-テトラゾリル基、カルバモイル基（例えばドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばトリフルオロメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、エチルスルファモイル基等）などが挙げられる。

【0025】EWGの表わす好ましい置換基としては、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基、ペンタフルオロフェニルスルホニル基等）、アルキルスルフィニル基（例えばイソチルスルフィニル基、トリフルオロメチルスルフィニル基等）、アリールスルフィニル基（例えばトリルスルフィニル基、ペンタフルオロフェニルスルフィニル基等）、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジシアノビニル基、ハロゲン化アルキル基（例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、ホルミル基、アリアルカルボニル基（例えばベンゾイル基等）、アリアルオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、モノアルキルカルバモイル基（例えばドデシルカルバモイル基等）、モノアリアルカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基等）、モノアルキルスルファモイル基（例えばトリフルオロメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基等）およびモノアリアルスルファモイル基（例えばフェニルスルファモイル基等）を挙げることができる。

【0026】Xの表わす発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルキレン、アルコキシ、アリアルオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリアルオキシカルボニル、アルキルオキシザリルオキシ、アルコキシオキシザリルオキシ、アルキルチオ、アリアルチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、ア

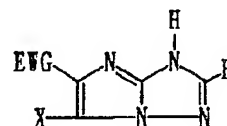
リアルオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、N原子で結合した含窒素複素環である。

【0027】Yは水素原子または置換基を表わすが、置換基として好ましいものは、例えば現像主薬酸化体と反応した後に脱離するもので、例えばYが表わす置換基は、特開昭61-228444号等に記載されているようなアルカリ条件下で、離脱しうる基や特開昭56-133734号等に記載されているような現像主薬酸化体との反応により、カップリング・オフする置換基等が挙げられるが、好ましくはYは水素原子である。従って、一般式〔I〕で表わされる本発明の化合物の中でも、特により好ましくは、一般式〔II〕で表わされる。

【0028】

〔化3〕

一般式〔II〕



【0029】〔式中、R、XおよびEWGは一般式〔I〕におけるR、XおよびEWGと同義である。〕次に本発明の代表的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

〔化4〕

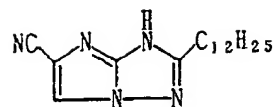
(5)

特開平7-92632

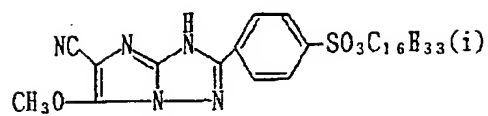
7

8

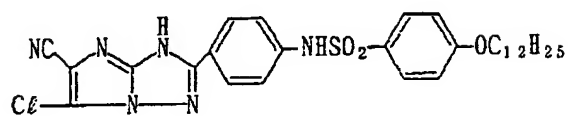
(1)



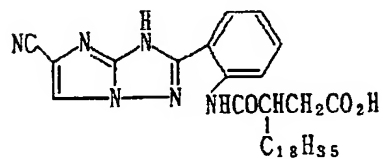
(2)



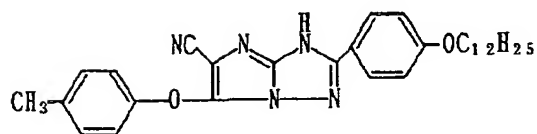
(3)



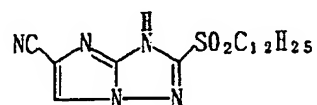
(4)



(5)



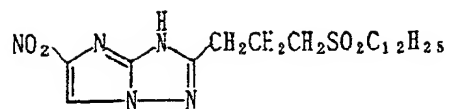
(6)



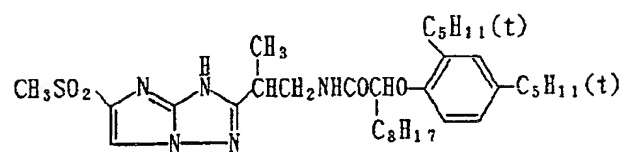
【0031】

【化5】

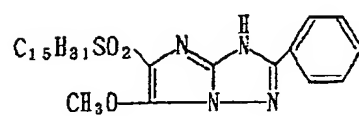
(7)



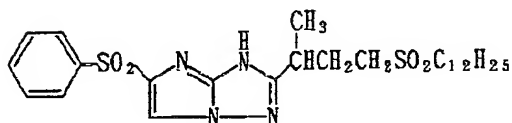
(8)



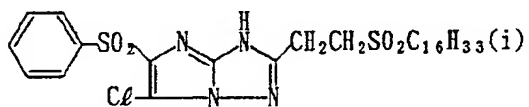
(9)



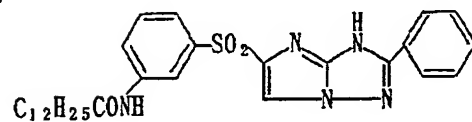
(10)



(11)

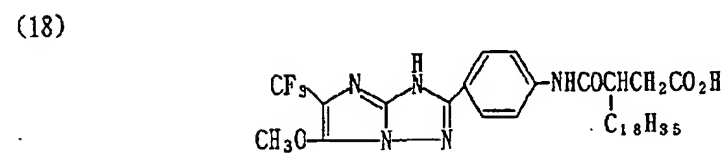
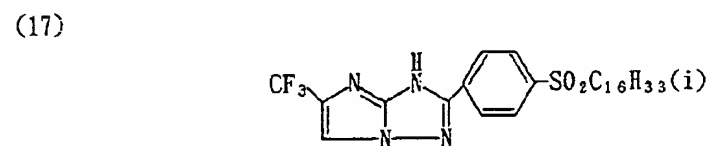
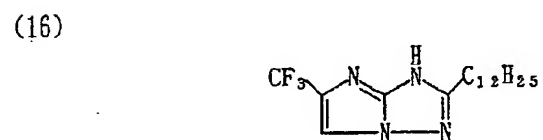
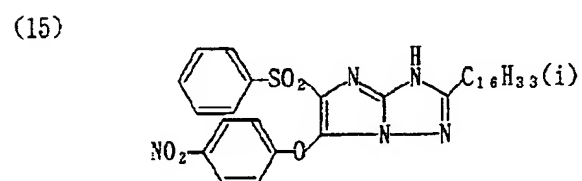
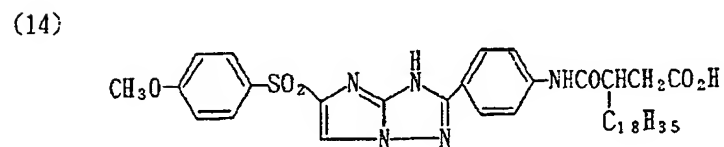
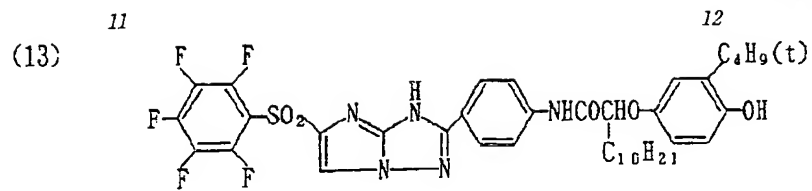


(12)



[0032]

【化6】



[0033]

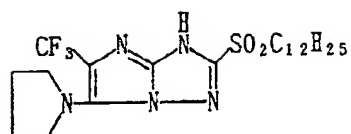
【化7】



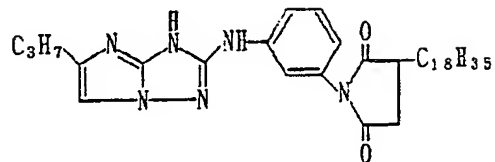
13

14

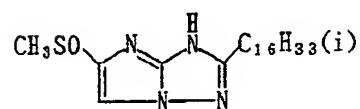
(19)



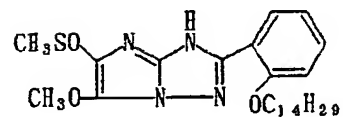
(20)



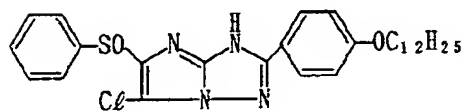
(21)



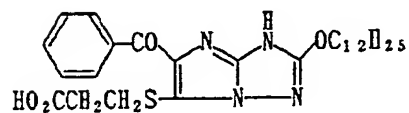
(22)



(23)



(24)



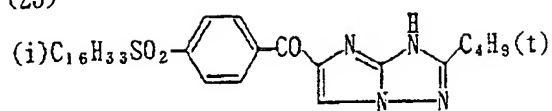
【0034】

【化8】

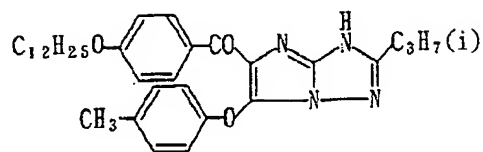
15

16

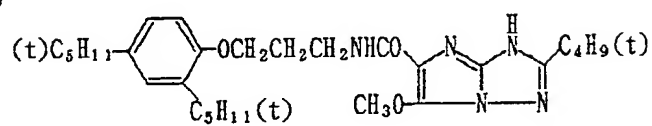
(25)



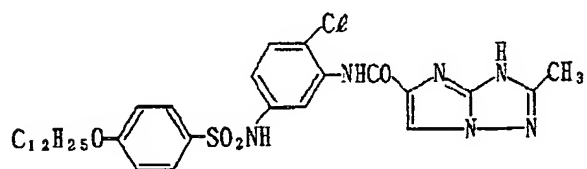
(26)



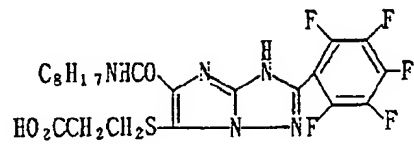
(27)



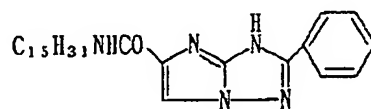
(28)



(29)



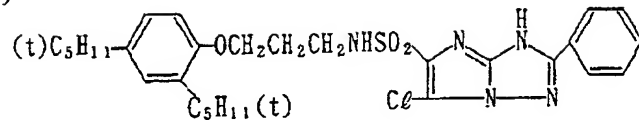
(30)



【0035】

【化9】

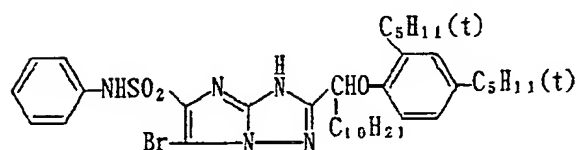
(31)



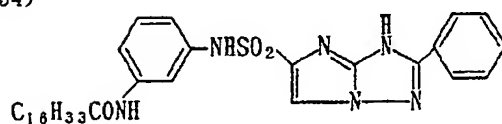
(32)



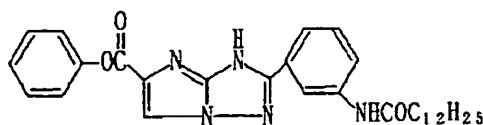
(33)



(34)



(35)



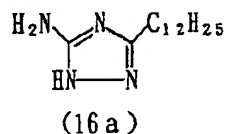
【0036】本発明の化合物は、Chem. Ber. 第103巻 28  
45頁～2852頁（1970年）、同第103巻 3533頁～3542頁  
（1970年）、同第105巻 1810頁～1814頁（1972年）、Te  
trahedron第32巻 341頁～348頁（1976年）、J. Chem. Res  
each(s) 262頁～263頁（1989年）記載の合成法に準じて

合成することができる。

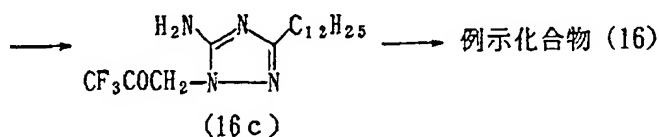
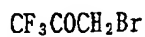
【0037】【合成例】例示化合物（16）は以下のルー  
トで合成した。

【0038】

【化10】



+



【0039】(中間体(16c)の合成) (16a) 7.57g (30ミリモル)と(16b) 5.73g (30ミリモル)をアセトニトリル100mlに溶解し、窒素気流下室温でナトリウムメチラートの28%メタノール溶液を5.88g (30ミリモル)滴下する。さらに2時間室温にて攪拌した後、塩酸水にて中和し、酢酸エチルで抽出した。乾燥後、溶媒を減圧留去し残渣をカラムクロマトグラフィーにより分離し、中間体(16c)を4.47g(収率41%)得た。

【0040】(例示化合物(16)の合成) 中間体(16c) 3.62g (10ミリモル)をトルエン40ml, オキシ塩化リン2.80ml (30ミリモル)とともに加熱還流下5時間反応させる。反応終了後、反応液を氷-水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。乾燥後、溶媒を減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーにより分離し、例示化合物(16)を2.48g(収率72%)得た。

【0041】なお、構造は<sup>1</sup>H-NMR, IR, MASSスペクトルにより確認した。

【0042】本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル~1モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モル~ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0043】また本発明のカプラーは他の種類のシアンカプラーと併用することもできる。

【0044】本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにおいて用いられる方法および技術が、同様に適用される。

【0045】本発明のカプラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒(例えばアルコールなど)に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

【0046】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカプラーは写真感光材料中に含有させて使用する。

【0047】典型的には、本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。

【0048】本発明のカプラーは、例えばカラーのネガおよびポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

【0049】このカラー印画紙を初めとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカプラーはいかなる層に含有させてもよいが、通常は赤色感光性ハロゲン化銀に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて

感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0050】典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位、(シアンカプラーの少なくとも1つは本発明のカプラーである。)少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0051】感光材料は、追加の層例えばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

【0052】本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0053】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0054】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0055】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカプリーの防止、および/又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカプリー防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0056】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カプリー防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。

【0057】これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176巻、22~31頁(1978年12月)の記載を参考にすることができる。

【0058】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画

像を形成することができる。

【0059】本発明に係るカプラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0060】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。

【0061】定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0062】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に下記の各層を支持体側より順次塗設し、赤色感光性カラー感光材料試料1を作成した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1 $\mu$ m<sup>2</sup>当りを示す（ハロゲン化銀は銀換算値）。

【0064】第1層：乳剤層

発色現像液

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 純水                             | 800ml |
| トリエタノールアミン                     | 10g   |
| N,N-ジエチルヒドロキシルアミン              | 5g    |
| 臭化カリウム                         | 0.02g |
| 塩化カリウム                         | 2g    |
| 亜硫酸カリウム                        | 0.3g  |
| 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸        | 1.0g  |
| エチレンジアミン四酢酸                    | 1.0g  |
| カテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウム塩        | 1.0g  |
| ジエチレングリコール                     | 10g   |
| N-エチル-N'- $\beta$ -メタンスルホンアミド  |       |
| エチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩         | 4.5g  |
| 蛍光増白剤 (4,4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体) | 1.0g  |
| 炭酸カリウム                         | 27g   |

水を加えて全量を1lとし、pH=10.10に調整する。

【0070】

漂白定着液

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム2水塩 | 60g    |
| エチレンジアミン四酢酸             | 3g     |
| チオ硫酸アンモニウム (70%水溶液)     | 100ml  |
| 亜硫酸アンモニウム (40%水溶液)      | 27.5ml |

水を加えて全量を1lとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpH=5.7に調整する。

安定化液

|                            |      |
|----------------------------|------|
| 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン | 0.2g |
| 1,2-ベンツイソチアゾリン-3-オン        | 0.3g |
| エチレングリコール                  | 1.0g |

\*ゼラチン1.3g、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル%含有）0.21およびジオクチルホスフェート0.45gに溶解した比較シアンカプラーa 9.1 $\times 10^{-4}$ モルからなる赤感性乳剤層。

【0065】第2層：保護層

ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り0.017gになるよう添加した。

【0066】次に、試料1において比較カプラーaを表1に示すカプラー（添加量は比較カプラーaと同モル量）に代えた以外は、全く同様にして、本発明の試料2～8を作製した。

【0067】上記で得た試料1～8は、それぞれ常法に従ってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を行った。

【0068】処理条件は下記の通りである。

【0069】

| 処理工程 | 温度                          | 時間  |
|------|-----------------------------|-----|
| 発色現像 | 35.0 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ C | 45秒 |
| 漂白定着 | 35.0 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C | 45秒 |
| 安定化  | 30 $\sim$ 40 $^{\circ}$ C   | 90秒 |
| 乾燥   | 60 $\sim$ 80 $^{\circ}$ C   | 60秒 |

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| 23                            | 24   |
| 1-ジヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸      | 2.0g |
| o-フェニルフェノールナトリウム              | 1.0g |
| エチレンジアミン四酢酸                   | 1.0g |
| 水酸化アンモニウム (20%水溶液)            | 3.0g |
| 蛍光増白剤 (4,4-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体) | 1.5g |

水を加えて全量を1 lとし、硫酸又は水酸化カリウムでpH=7.0に調整する。

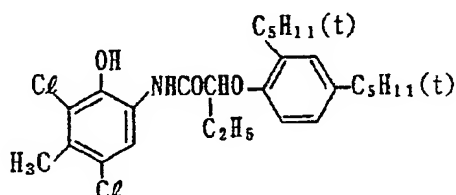
【0072】上記で処理された試料1~8について、濃度計(コニカ株式会社製KD-7型)を用いて濃度を測定し、さらに、上記各処理済試料を高温・高温(60℃, 80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。

\*【0073】また、各試料をキセノンフェードメーターで10日間照射した後、濃度を測定して、耐光性を調べた。結果を表1に示す。但し色素画像の耐熱性、耐湿性および耐光性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿および耐光試験後の色素残存パーセントで表わす。

【0074】

\*【化11】

### 比較カプラー a



【0075】

※ ※【表1】

| 試料<br>No. | 使用カプラー | 色素残存率(%) |     |
|-----------|--------|----------|-----|
|           |        | 耐熱・湿性    | 耐光性 |
| 1         | 比較 a   | 60       | 81  |
| 2         | 本発明 2  | 81       | 82  |
| 3         | 本発明 8  | 83       | 81  |
| 4         | 本発明 10 | 90       | 85  |
| 5         | 本発明 16 | 91       | 85  |
| 6         | 本発明 22 | 90       | 85  |
| 7         | 本発明 30 | 90       | 86  |
| 8         | 本発明 34 | 91       | 85  |

【0076】表1の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料ごとに試料4~8は、比較カプラーを用いた試料に比べていずれも色素残存率が高く、耐熱・耐湿性および耐光性に優れており堅牢であることが分かる。

### 【0077】実施例2

下引済のトリアセテートフィルム上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、赤色感光性カラー感光材料(試料9)を作成した。なお、化合物の添加量は、特に断りのない限り、1㎡当たりを示す(ハロゲン化銀は銀換算値)。

### 【0078】第1層:乳剤層

ゼラチン1.4g、赤感性沃臭化銀乳剤(沃化銀4モル%含有)1.5gおよびトリクレジルホスフェート1.1gに溶

解した、比較シアンカプラーb  $8.0 \times 10^{-4}$ モルからなる赤感性乳剤層。

### 【0079】第2層:保護層

ゼラチン1.5gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り、0.017gになるよう添加した。

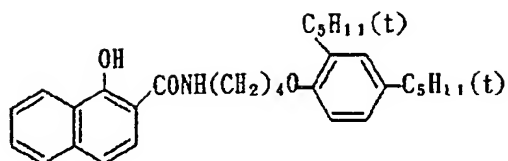
【0080】次に、試料9において比較カプラーbを表2に示すカプラー(添加量は比較カプラーbと同モル量)に代えた以外は、全く同様にして、本発明の試料10~16を作製した。

【0081】得られたフィルム試料は、通常の方法でウェッジ露光し、下記のカラー用処理工程に従いカラー現像を行った。

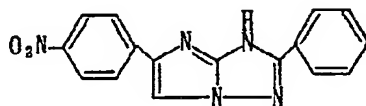
【0082】

【化12】

比較カプラー b



比較カプラー c \*



\* (リサーチ・ディスクロージャー16216号記載の化合物)

【0083】

| 【処理工程】(処理温度38℃) | 処理時間  |
|-----------------|-------|
| 発色現像            | 3分15秒 |
| 漂 白             | 6分30秒 |
| 水 洗             | 3分15秒 |
| 定 着             | 6分30秒 |
| 水 洗             | 3分15秒 |
| 安 定 化           | 1分30秒 |
| 乾 燥             |       |

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

【0084】

【発色現像液】

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アニリン・硫酸塩 4.75 g

無水亜硫酸ナトリウム 4.25 g

ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 2.0 g

無水炭酸カリウム 37.5 g

臭化ナトリウム 1.3 g

ニトリロ酢酸・3ナトリウム(1水塩) 2.5 g

水酸化カリウム 1.0 g

水を加えて1000mlとし、水酸化ナトリウムを用いてpH10.6に調整する。

【0085】

【漂白液】

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩 100.0 g

エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩 10.0 g

臭化アンモニウム 150.0 g

氷酢酸 10.0 g

水を加えて1000mlとし、アンモニア水を用いてpH6.0に調整する。

【0086】

27

28

## 〔定着液〕

|            |        |
|------------|--------|
| チオ硫酸アンモニウム | 175.0g |
| 無水亜硫酸ナトリウム | 8.6g   |
| メタ亜硫酸ナトリウム | 2.3g   |

水を加えて1000mlとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

【0087】

## 〔安定化液〕

|                 |       |
|-----------------|-------|
| ホルマリン (37%水溶液)  | 1.5ml |
| コニダックス(コニカ(株)製) | 7.5ml |

水を加えて1000mlとする。

【0088】上記で処理された試料9～16について、濃度計(コニカ株式会社KD-7型)を用いて透過濃度を測定し、さらに、上記各処理済試料を高温・高湿(60℃, 80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。

【0089】また、各試料をキセノンフェードメーターで10日間照射して、耐光性を調べた。結果を表2に示す。但し色素画像の耐熱性、耐湿性および耐光性は初濃\*

\*度1.0に対する耐熱、耐湿および耐光試験後の色素残留パーセントで表わす。

【0090】また、発色画像試料をコニカカラーペーパーに10倍に伸ばして、カラーペーパー現像処理(CPK-18P)を行い、目視で色再現性を5段階評価した。なお、数値の大きい程色再現性が良好であることを示す。

【0091】

【表2】

| 試料<br>No. | 使用カプラー | 色素残存率(%) |     | プリント<br>色再現性 |
|-----------|--------|----------|-----|--------------|
|           |        | 耐熱・湿性    | 耐光性 |              |
| 9         | 比較b    | 70       | 80  | 4            |
| 10        | 比較c    | 78       | 81  | 3～4          |
| 11        | 本発明1   | 81       | 83  | 5            |
| 12        | 本発明8   | 79       | 83  | 5            |
| 13        | 本発明17  | 90       | 85  | 5            |
| 14        | 本発明23  | 91       | 86  | 5            |
| 15        | 本発明24  | 90       | 85  | 5            |
| 16        | 本発明35  | 89       | 85  | 5            |

【0092】表2の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーbを用いた試料に比べて、いずれも色素残存率が高く、耐熱・耐湿性および耐光性に優れており、さらに色再現性においても優れていることがわかる。ことに本発明のカプラーを用いた試料13～16は、堅牢性に優れていることがわかる。

【0093】また、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーcを用いた試料に比べて色再現性において優れていることがわかる。

## 【0094】実施例3

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、表3に示すカプラーを含有する赤感性カラー反転写真感光材料17～22を作成した。

## 【0095】第1層：乳剤層

ゼラチン1.4g、赤感性塩臭化銀乳剤(塩化銀96モル%

含有) 0.5gおよびジブチルフタレート1.5gに溶解した表3に示すカプラー $9.1 \times 10^{-4}$ モルからなる赤感性乳剤層。

## 【0096】第2層：保護層

ゼラチン0.5gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当たり、0.017gになるよう添加した。

【0097】上記で得た試料は、それぞれ常法に従ってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を行った。

## 【0098】〔反転処理工程〕

| 処理工程 | 時間 | 温度  |
|------|----|-----|
| 第1現像 | 6分 | 38℃ |
| 水洗   | 2分 | 38℃ |
| 反転   | 2分 | 38℃ |
| 発色現像 | 6分 | 38℃ |



調 整  
漂 白  
定 水

29

2分 38℃  
6分 38℃  
4分 38℃  
4分 38℃

30

1分 常温

安 定

乾 燥

処理液の組成は以下のものを用いる。

【0099】

## 〔第1現像液〕

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| テトラボリ燐酸ナトリウム                     | 2.0g   |
| 亜硫酸ナトリウム                         | 20.0g  |
| ハイドロキノン・モノスルホネート                 | 30.0g  |
| 炭酸ナトリウム（1水塩）                     | 30.0g  |
| 1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン | 2.0g   |
| 臭化カリウム                           | 2.5g   |
| チオシアン酸カリウム                       | 1.2g   |
| 沃化カリウム（0.1%溶液）                   | 2ml    |
| 水を加えて                            | 1000ml |

## 〔反 転 液〕

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| ニトリロトリメチレンホスホン酸・6ナトリウム塩 | 3.0g   |
| 塩化第1スズ（2水塩）             | 1.0g   |
| p-アミノフェノール              | 0.1g   |
| 水酸化ナトリウム                | 5.0g   |
| 氷酢酸                     | 15ml   |
| 水を加えて                   | 1000ml |

## 〔発色現像液〕

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| テトラボリ燐酸ナトリウム                     | 2.0g   |
| 亜硫酸ナトリウム                         | 7.0g   |
| 第3燐酸ナトリウム（12水塩）                  | 36.0g  |
| 臭化カリウム                           | 1.0g   |
| 沃化カリウム（0.1%溶液）                   | 90ml   |
| 水酸化ナトリウム                         | 3.0g   |
| シトラジン酸                           | 1.5g   |
| N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4- |        |
| アミノアニリン・硫酸塩                      | 11.0g  |
| エチレンジアミン                         | 3.0g   |
| 水を加えて                            | 1000ml |

## 〔調 整 液〕

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 亜硫酸ナトリウム              | 12.0g  |
| エチレンジアミン四酢酸ナトリウム（2水塩） | 8.0g   |
| チオグリセリン               | 0.4ml  |
| 氷酢酸                   | 3ml    |
| 水を加えて                 | 1000ml |

## 〔漂 白 液〕

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| エチレンジアミン四酢酸ナトリウム（2水塩）        | 2.0g   |
| エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム（2水塩） | 120.0g |
| 臭化カリウム                       | 100.0g |
| 水を加えて                        | 1000ml |

## 〔定 着 液〕

|            |        |
|------------|--------|
| チオ硫酸アンモニウム | 80g    |
| 亜硫酸ナトリウム   | 5g     |
| 重亜硫酸ナトリウム  | 5g     |
| 水を加えて      | 1000ml |

## 〔安 定 液〕

31

ホルマリン (37重量%)  
 コニダックス (コニカ株式会社製)  
 水を加えて

32

5ml  
 5ml  
 1000ml

上記で処理された各試料について、実施例 2 と同様に色素画像の耐熱・耐湿性および耐光性を調べた。その結果を表 3 に示す。

\*

| 試料<br>No. | 使用カプラー | 色素残存率 (%) |     |
|-----------|--------|-----------|-----|
|           |        | 耐熱・湿性     | 耐光性 |
| 17        | 比較 a   | 59        | 81  |
| 18        | 本発明 6  | 75        | 82  |
| 19        | 本発明 13 | 88        | 84  |
| 20        | 本発明 20 | 86        | 85  |
| 21        | 本発明 28 | 91        | 86  |
| 22        | 本発明 32 | 90        | 84  |

【0101】表 3 から明らかなように本発明のカプラーを用いた試料ことに試料 19~22 は、比較カプラーを用いた試料に比べて、いずれも色素残存率が高く、耐熱・耐湿性および耐光性に優れており堅牢であることがわかる。

【0102】

【発明の効果】本発明によれば第一にハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用シアンカプラーを提供する、そして第二に色再現性に優れ、熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるハロゲン化銀カラー写真用シアンカプラーを提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**